
Verfahren zur Gewinnung eines aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals.

10

Dialdehyde sind in der organischen Synthese, insbesondere von Pharmazeutika, Agrochemikalien sowie anderen Wirk- und Effektstoffen, aufgrund der Reaktivität und der vielfältigen Umsetzungsmöglichkeiten der Aldehydfunktionen wertvolle Synthesebausteine. Besonders interessant sind Dialdehyde, bei denen eine der beiden Aldehyd-Funktionen maskiert, d.h. geschützt ist. So lassen sich in der Synthese-Sequenz die beiden funktionellen Gruppen gezielt und getrennt durch jeweils geeignete Reaktionen und Entschützungen umsetzen.

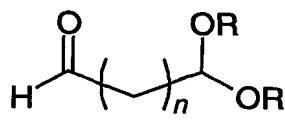
15

20

Eine besonders einfache, gleichzeitig effektive und auch leicht wieder abzusplittende Schutzgruppe ist das Aldehyd-Acetal. Daher stellen insbesondere aliphatische Dialdehyde, bei denen eine der beiden Aldehyd-Funktionen mit Alkoholen oder Thiolen acetalisiert ist, also Dialdehyd-Monoacetale sowie deren Substitutionsprodukte, interessante und wertvolle Intermediate in der organischen Synthese dar.

25

Im Übersichtsartikel von C. Botteghi und F. Soccolini in Synthesis 1985, Seiten 592 bis 604 sind verschiedene Synthesemöglichkeiten für Dialdehyd-Monoacetale der allgemeinen Formel



30

für $n = 1, 2$ oder 3 , zusammengestellt.

Die beschriebenen Synthesewege sind jedoch für den großtechnischen Einsatz nicht geeignet.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist, insbesondere für die besonders interessanten Monoacetale des Glutaraldehyds, d.h. Verbindungen entsprechend der obigen allgemeinen Formel mit $n = 3$, der einzige, für den großtechnischen Maßstab wirtschaftliche Syntheseweg die direkte Umsetzung von Glutaraldehyd mit dem entsprechenden Alkohol.

5

Hierzu sind insbesondere die folgenden Varianten bekannt:

Nach dem Verfahren der JP 48-39416 wird Glutaraldehyd direkt säurekatalysiert mit Ethylenglykol im Verhältnis 2:1 umgesetzt. Das Verfahren liefert das Wertprodukt, das
10 Monoethylenglykol-Acetal des Glutaraldehyds, 2-(3-Formylpropyl)-1,3-dioxolan, im Folgenden abgekürzt mit FPDO bezeichnet, nach Destillation in 40%iger Ausbeute. Der Überschuss an Glutaraldehyd muss jedoch destillativ abgetrennt werden.

Nach dem Verfahren der JP 48-61477 wird Glutaraldehyd mit einem Überschuss an
15 Ethylenglykol zum Diacetal umgesetzt. Dieses wird dann nach Isolierung mit Wasser zum Monoacetal hydrolysiert. Nach extraktiver Aufreinigung erhält man das Wertprodukt FPDO in 48%iger Ausbeute.

Nach dem Verfahren der JP 11-228566 wird Glutaraldehyd zunächst mit Ethylenglykol
20 ebenfalls zum Diacetal umgesetzt. Dieses wird dann jedoch nach Isolierung mit weiterem Glutaraldehyd zum Wertprodukt FPDO komproportioniert.

Die bekannten Verfahren haben insbesondere die folgenden Nachteile: Bei allen Reaktionen wird immer eine Mischung aus Edukten, dem Wertprodukt Monoacetal und
25 Bisacetal gebildet. Bei den Verfahren der JP 48-61477 oder JP 11-228566, bei denen zunächst gezielt das Bisacetal hergestellt wird, liegt das Gleichgewicht in Bezug auf die Produkte zwar etwas günstiger. Trotzdem muss nach wie vor das Gemisch aufgetrennt werden; es wird jedoch zudem eine zusätzliche Verfahrensstufe benötigt.

30 Ein Problem aller bekannter Verfahren, das noch nicht in technisch und wirtschaftlich sinnvoller Weise gelöst ist, ist, dass aufgrund der hohen Reaktivität der beiden Aldehyd-Funktionen im Edukt Dialdehyd und teilweise maskiert im Produkt Dialdehyd-Monoacetal die Reaktionsmischungen, vor allem bei erhöhter Temperatur, leicht polymerisieren. Dies liefert schlecht zu handhabende, hochviskose Produkte und führt zu Ausbeuteverlusten.
35 Insbesondere bei der destillativen Aufarbeitung als Batch-Destillation mit hohen

Verweilzeiten bei hoher Temperatur, wie sie in den vorstehend beschriebenen Verfahren durchgeführt wurde, führt dies zu Produktverlusten.

Es war daher Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das in wirtschaftlich vorteilhafter Weise einstufig zum Wertprodukt Dialdehyd-Monoacetal führt, mit einem hohen Reinheitsgrad von mindestens 98 Gew.-%, um die Spezifikationsanforderungen für den Einsatz in nachfolgenden Synthesen zu erfüllen, und bei dem die Produktverluste durch Polymerisation niedrig gehalten werden. Insbesondere bei der Destillation der Rohware sollen Produktverluste minimiert werden.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals durch Umsetzung des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen gelöst, wobei man Wasser destillativ abtrennt unter Erhalt eines Reaktionsgemisches, das man destillativ auftrennt, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die destillative Auftrennung kontinuierlich in einer Trennwandkolonne durchführt, wobei man reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug der Trennwandkolonne erhält oder in zwei Destillationskolonnen, wobei man in der ersten Destillationskolonne rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält, das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal der zweiten Destillationskolonne zuführt und aus der zweiten Destillationskolonne reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält.

Als rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal wird vorliegend ein Gemisch bezeichnet, das zu mindestens 90 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 97 Gew.-% aus dem Wertprodukt, dem aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal gebildet ist.

Als reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal wird vorliegend ein Gemisch bezeichnet, das zu mindestens 98 Gew.-%, bevorzugt zu mindestens 99 Gew.-% aus dem Wertprodukt, aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, gebildet ist.

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten Durchführung der Umsetzung des aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein- oder mehrwertigen Alkoholen.

In einer bevorzugten Variante wird der Dialdehyd, bevorzugt Glutaraldehyd, in wässriger Lösung, bevorzugt bis zu 50 Gew.-% in Wasser, vorgelegt und auf 30 bis 80°C, bevorzugt auf 40 bis 50°C, besonders bevorzugt auf 45°C vorerwärmt. Anschließend wird Vakuum angelegt, so dass das Lösungswasser abdestilliert. Gleichzeitig zum Abdestillieren des
5 Wassers wird Alkohol oder eine Mischung von Alkoholen, bevorzugt Ethylenglykol, zugefahren. Gegen Ende der Umsetzung wird die Temperatur auf 50 bis 110°C, bevorzugt auf 80 bis 90°C, besonders bevorzugt auf 85°C erhöht.

In einer weiteren Verfahrensvariante kann der aliphatische Dialdehyd, bevorzugt
10 Glutaraldehyd, der als wässrige Lösung vorliegt, unter Anlegen von Vakuum, bevorzugt bei geringfügig erhöhter Temperatur, im Bereich von 30 bis 80°C, bevorzugt bei 40 bis 50°C, besonders bevorzugt bei 45°C entwässert werden. Hierbei muss jedoch aufgrund der Tendenz zu spontaner Polymerisation darauf geachtet werden, dass der entwässerte
15 Dialdehyd auf einer Temperatur im oben genannten Bereich sowie stets in Bewegung gehalten wird und unmittelbar nach der Entwässerung umgesetzt wird. Hierzu wird, analog zur Verfahrensvariante, der Alkohol oder die Mischung von Alkoholen, bevorzugt Ethylenglykol, zugefahren.

In einer weiteren Verfahrensvariante ist es möglich, beide Edukte, den Dialdehyd sowie
20 den oder die Alkohole und gegebenenfalls den Katalysator vorzulegen, wobei man den Dialdehyd bevorzugt in wässriger Lösung einsetzt und anschließend sowohl das Lösungswasser als auch das Reaktionswasser abdestilliert. Bei dieser Ausführungsvariante ist allerdings die Raum-Zeit-Ausbeute gegenüber den vorstehend beschriebenen Varianten verschlechtert.

25 Als aliphatischer Dialdehyd kann bevorzugt eine Substanz aus der nachfolgenden Aufzählung eingesetzt werden: Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd oder Adipinaldehyd oder deren alkylsubstituierte Derivate, besonders bevorzugt Glutaraldehyd, insbesondere in wässriger Lösung, bevorzugt in 50 gew.-%iger wässriger Lösung oder
30 dessen Vorläufer, 2-Hydroxy-3,4-dihydro-2H-pyran.

Als Alkoholkomponente können insbesondere einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, i-Propanol, n-Butanol, sec-Butanol, i-Butanol, oder Dirole eingesetzt werden, insbesondere Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-
35 Butandiol, 1,3-Butandiol oder 1,4-Butandiol, wobei Ethylenglykol besonders bevorzugt ist.

Besonders bevorzugt setzt man Glutaraldehyd mit Ethylenglykol in einem Molverhältnis im Bereich von 1:1,5 bis 1,5:1, bevorzugt von 1:1,2 bis 1,2:1, insbesondere von 1,0:1,0 ein. Obwohl die Umsetzung zum aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal auch unkatalysiert abläuft, ist der Einsatz eines sauren Katalysators bevorzugt, insbesondere eines

5 Kationenaustauschers, einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, besonders bevorzugt Orthophosphorsäure oder einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, in einer Konzentration von 0,02 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.

10

Das durch Destillation von der Wasserfracht nahezu vollständig befreite Reaktionsgemisch wird zur Gewinnung des Wertproduktes, des aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals, anschließend destillativ aufgetrennt.

15

Die Erfinder haben erkannt, dass es hierfür wesentlich ist, die Destillation kontinuierlich durchzuführen. Kontinuierlich betriebene Destillationen haben gegenüber den bekannten diskontinuierlich durchgeführten Destillationen den Vorteil der geringeren Verweilzeit des Sumpfproduktes und damit der geringeren thermischen Belastung bzw. Schädigung. Indem die Destillation erfindungsgemäß kontinuierlich durchgeführt wird, wird eine signifikante

20

Verbesserung der Destillationsausbeute erreicht.

Die kontinuierliche destillative Auftrennung kann in zwei aufeinanderfolgenden Destillationskolonnen oder, besonders vorteilhaft, in einer Trennwandkolonne durchgeführt werden.

25

Für die Durchführung der Destillation in zwei aufeinanderfolgenden Destillationskolonnen wird das nahezu wasserfreie Reaktionsgemisch zunächst einer ersten Destillationskolonne, die vorteilhaft 40 bis 80 theoretische Trennstufen, bevorzugt 50 bis 70, besonders bevorzugt 60 bis 70 theoretische Trennstufen aufweist, zugeführt und bei einem Kopfdruck

30 von 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, kontinuierlich destilliert.

35

Als Kopfprodukt wird nicht umgesetzter Glutaraldehyd abgetrennt und vorzugsweise in die Synthese recycelt. Aus dem Verstärkungsteil der Kolonne, d.h. oberhalb der Zuführung des aufzutrennenden Gemisches, wird über einen flüssigen Seitenabzug rohes aliphatisches

Dialdehyd-Monoacetal abgezogen, d.h. ein Gemisch, das mindestens 90 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 97 Gew.-% des Wertproduktes, Monoacetal, enthält.

5 Am Sumpf der Kolonne fallen das Diacetal sowie höher kondensierte Produkte an. Als Sumpfverdampfer eignen sich insbesondere Fallfilmverdampfer, da sie eine schonende Verdampfung garantieren und somit das thermisch empfindliche Produkt nicht belasten.

10 Bevorzugt wird der Sumpfaustrag der ersten Destillationskolonne in einem nachfolgenden Dünnschichtverdampfer bei einem Druck von vorzugsweise etwa 10 mbar in zwei Ströme aufgeteilt: das flüchtige Diacetal wird über Kopf abgetrennt, kondensiert und zur Rückspaltung in die Acetalisierungsstufe recycelt. Die schwersiedenden Polymere werden thermisch verwertet.

15 Das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal wird anschließend einer zweiten Destillationskolonne zugeführt, die vorzugsweise 30 bis 70 theoretische Trennstufen, insbesondere 40 bis 70, besonders bevorzugt 50 bis 70 theoretische Trennstufen aufweist und bei einem Kopfdruck 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, betrieben wird.

20 Als Kopfstrom wird aus der zweiten Destillationskolonne restlicher Dialdehyd abgetrennt und bevorzugt in die Synthese recycelt.

25 Aus dem Abtriebsteil der Kolonne, d.h. unterhalb der Zuführung des aufzutrennenden Gemisches in die zweite Destillationskolonne, wird als dampfförmiger Seitenabzug reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal abgezogen, d.h. ein Gemisch, das mindestens 98 Gew.-% des Wertproduktes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, bevorzugt 99 Gew.-% des Wertproduktes, enthält.

30 Am Sumpf der Kolonne fallen höhersiedende Komponenten an, die noch Anteile des Wertproduktes, aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal, enthalten. Um den Wertstoffverlust zu reduzieren, wird der Sumpfstrom vorzugsweise in die erste Destillationskolonne recycelt.

35 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird die kontinuierliche Destillation in einem einzigen Apparat, einer Trennwandkolonne, durchgeführt.

Es ist bekannt, dass Trennwandkolonnen eine besonders wirtschaftliche, insbesondere bezüglich der Investitions- und Energiekosten günstige Auftrennung von Mehrkomponenten-Gemischen unter Erhalt eines oder mehrerer reiner Seitenströme ermöglichen. In Trennwandkolonnen ist in Teilbereichen derselben eine Quervermischung der Flüssigkeits- und Brüdenströme durch eine Trennwand, in der Regel ein in Kolonnenlängsrichtung angeordnetes ebenes Blech, unterbunden. Üblicherweise teilt dabei die Trennwand den Kolonneninnenraum in einen Zuführteil, einen Entnahmeteil, einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich sowie einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich. Zwischen dem Zuführbereich und dem Entnahmebereich ist die Trennwand angeordnet, die in diesen Kolonnenbereichen eine Quervermischung von Flüssigkeits- und Brüdenströmen über den gesamten Kolonnenquerschnitt unterbindet. Dadurch ist es möglich, am Seitenabzug ein Produkt in reiner Form zu gewinnen. Die Trennwand kann fest verschweißt oder auch nur lose gesteckt sein, wobei die letztere Variante den Vorteil niedrigerer Investitionskosten aufweist.

Für die Durchführung der destillativen Auftrennung des Reaktionsgemisches im vorliegenden Verfahren in einer Trennwandkolonne wird das nahezu wasserfreie Reaktionsgemisch einer Trennwandkolonne mit flüssigem Seitenabzug zugeführt, die bevorzugt 40 bis 100 theoretische Trennstufen, insbesondere 50 bis 90, besonders bevorzugt 60 bis 85 theoretische Trennstufen aufweist, und die bei einem Kopfdruck von 5 bis 500 mbar, bevorzugt von 10 bis 300 mbar, besonders bevorzugt von 15 bis 100 mbar, betrieben wird. In der Trennwandkolonne wird das Reaktionsgemisch kontinuierlich in drei Fraktionen destillativ aufgetrennt: in eine Leichtsiederfraktion, die nicht umgesetzte Edukte enthält und die vorzugsweise in die Reaktionsstufe recycelt wird, in eine Mittelsiederfraktion, die das reine Dialdehyd-Monoacetal enthält, d.h. ein Gemisch mit einem Gehalt an Wertprodukt von mindestens 98 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 99 Gew.-% sowie eine Hochsiederfraktion, die das Diacetal sowie höhersiedende Komponenten enthält.

Als Sumpfverdampfer für die Trennwandkolonne sind Fallfilmverdampfer besonders geeignet, da sie eine schonende Verdampfung gewährleisten und das thermisch empfindliche Produkt nicht belasten.

Bezüglich der trennwirksamen Einbauten gibt es grundsätzlich keine Einschränkung, d.h. es können Böden, Füllkörper oder Packungen, beispielsweise Blech- oder Gewebepackungen, vorzugsweise mit spezifischen Oberflächen von 250 bis 750 m²/m³,

eingesetzt werden. Gewebepackungen sind aufgrund ihres geringeren Druckverlustes pro Trennstufe sowie ihrer besseren Trennleistung bei Vakuumdestillationen, wie sie vorliegend eingesetzt werden, besonders bevorzugt.

- 5 Der Sumpfaustrag der Trennwandkolonne wird anschließend bevorzugt einem Dünnschichtverdampfer zugeführt und darin, vorzugsweise bei einem Druck von etwa 10 mbar in zwei Ströme aufgeteilt: das flüchtige Diacetal wird dampfförmig abgetrennt, kondensiert und zur Spaltung in die Acetalisierungsstufe recycelt. Die schwersiedenden Polymere werden thermisch verwertet.

10

- Die Trennwandkolonne ist bevorzugt dergestalt aufgeteilt, dass sämtliche Kolonnenbereiche, d.h. der obere gemeinsame Kolonnenbereich, der Verstärkungsteil des Zuführbereichs, der Abtriebsteil des Zuführbereichs, der Verstärkungsteil des Entnahmebereichs, der Abtriebsteil des Entnahmebereichs sowie der untere gemeinsame
15 Kolonnenbereich jeweils 5 bis 50%, bevorzugt 15 bis 30% der Gesamtzahl der theoretischen Trennstufen der Trennwandkolonne aufweisen.

20

Weiter bevorzugt ist die Trennwandkolonne dergestalt ausgebildet, dass die Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen der beiden Teilbereiche des Zuführbereichs, d.h. des Verstärkungsteils und des Abtriebsteils desselben 80 bis 110%, bevorzugt 90 bis 100% der
Summe der Anzahl der theoretischen Trennstufen der beiden Teilbereiche (Verstärkungsteil sowie Abtriebsteil) des Entnahmebereichs, beträgt.

25

Zulauf und Seitenabzug können auf unterschiedlicher Höhe in der Trennwandkolonne angeordnet sein, wobei der Zulauf bevorzugt um 1 bis 8, besonders bevorzugt um 3 bis 5
theoretische Trennstufen höher oder niedriger angeordnet ist als der Seitenabzug.

30

Das Aufteilungsverhältnis der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration an denjenigen Komponenten der
Hochsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert vorgegeben ist, in
der Flüssigkeit am oberen Ende der Trennwand 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des
Wertes beträgt, der für das Seitenabzugsprodukt vorgegeben ist. Bei einem höheren Gehalt
an Hochsiedern wird die Flüssigkeitsaufteilung so eingestellt, dass mehr Flüssigkeit auf
den Zuführbereich geleitet wird, wogegen bei einer niedrigeren Konzentration an
35 Hochsiedern weniger Flüssigkeit auf den Zuführbereich geleitet wird.

Die Heizleistung im Sumpfverdampfer wird vorzugsweise so eingestellt, dass die Konzentration an denjenigen der Komponenten der Leichtsiederfraktion, für die im Seitenabzug ein bestimmter Grenzwert vorgegeben ist, am unteren Ende der Trennwand so eingestellt wird, dass sie 10 bis 80%, bevorzugt 30 bis 50% des Wertes beträgt, der für das
5 Seitenabzugsprodukt vorgegeben ist. Bei einem höheren Gehalt an Komponenten der Leichtsiederfraktion wird die Heizleistung erhöht und bei einem niedrigeren Gehalt derselben verringert.

Die Destillatentnahme erfolgt temperaturgeregelt, wobei als Regeltemperatur eine
10 Meßstelle im oberen gemeinsamen Kolonnenbereich verwendet wird, die um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen unterhalb des oberen Endes der Kolonne angeordnet ist.

Die Entnahme des Sumpfproduktes erfolgt ebenfalls temperaturgeregelt. Als
15 Regeltemperatur gilt eine Meßstelle im unteren gemeinsamen Kolonnenbereich, die um 3 bis 8, bevorzugt um 4 bis 6 theoretische Trennstufen oberhalb des unteren Endes der Kolonne angeordnet ist.

Die Entnahme des Seitenprodukts erfolgt bevorzugt standgeregelt, wobei als Regelgröße
20 der Flüssigkeitsstand im Sumpfverdampfer dient.

Ein Kostenvergleich zwischen den beiden Varianten der destillativen Auftrennung in zwei hintereinander geschalteten Destillationskolonnen einerseits und in eine Trennwandkolonne andererseits zeigt, dass die Trennwandkolonne sowohl bezüglich der
25 Investitionskosten als auch der Energiekosten um etwa 30% günstiger ist. Ein weiterer Vorteil der Auftrennung in einer Trennwandkolonne ist die deutliche Verringerung der thermischen Belastung des empfindlichen Produktes, die aus der Verkürzung der Verweilzeit im Sumpfverdampfer, insbesondere aufgrund der Reduzierung auf einen einzigen Sumpfverdampfer, resultiert.

30 In einer besonders vorteilhaften Verfahrensvariante wird das weitgehend wasserfreie Reaktionsgemisch vor der Zuführung desselben zur destillativen Auftrennung bei 80 bis 130°C getempert.

35 Es wurde überraschend gefunden, dass sich die Viskosität des Reaktionsgemisches durch Tempern signifikant reduzieren lässt, insbesondere in einen Bereich, in dem dasselbe über

Pumpen einfach transportierbar wird. Darüber hinaus wird durch das Tempern ein signifikanter Anstieg an Wertprodukt, dem aliphatischen Dialdehyd-Monoacetal, im Reaktionsgemisch erreicht.

- 5 Das Tempern erfolgt erfindungsgemäß bei Temperaturen im Bereich von 80 bis 130°C, bevorzugt von 90 bis 110°C. Die Temperdauer ist unkritisch: eine Mindestdauer von 15 Minuten kann ausreichend sein, eine Obergrenze ist für den erfindungsgemäßen Erfolg nicht ausschlaggebend, sondern allenfalls aufgrund wirtschaftlicher Überlegungen denkbar. Bevorzugt wird 30 Minuten bis 4 Stunden lang, besonders bevorzugt 1 Stunde
10 lang getempert.

Die Druckbedingungen beim Tempern sind nicht kritisch:

- Getempert werden kann im Vakuum, bei Überdruck oder bei Atmosphärendruck,
15 bevorzugt jedoch bei Atmosphärendruck.

- In einer weiteren besonders vorteilhaften Verfahrensvariante führt man die destillative Auftrennung des gegebenenfalls getemperten Reaktionsgemisches unter Zugabe eines hochsiedenden Verdünnungsmittels in den unteren Bereich der ersten Destillationskolonne
20 oder in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Trennwandkolonne durch.

- Das hochsiedende Verdünnungsmittel muss mit dem Reaktionsgemisch mischbar sein, er darf mit demselben nicht reagieren und soll einen niedrigeren Dampfdruck aufweisen als jede Einzelkomponente des Reaktionsgemisches sowie als das Reaktionsgemisch.
25 Vorzugsweise setzt man das hochsiedende Verdünnungsmittel in einem Anteil von 1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt von 2 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das destillativ aufzutrennende Gemisch, zu.

- Besonders geeignet ist eine Substanz oder ein Gemisch von Substanzen, ausgewählt aus
30 den nachstehend aufgeführten Gruppen: Alkane, Aromate oder Polyether, bevorzugt Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole, besonders bevorzugt Polyethylenglykol mit der mittleren Molekularmasse von 300.

- Durch die Zugabe des hochsiedenden Verdünnungsmittels wird ein Verbacken und
35 Durchpolymerisieren des Destillationssumpfes an den Wärmetauscherflächen verhindert, und somit die Ausbeute an Wertprodukt verbessert.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Ausführungsbeispielen sowie einer Zeichnung näher erläutert.

5

Beispiele 1 bis 3: Umsetzung von Glutaraldehyd mit Ethylenglykol zum 2-(3-Formylpropyl)-1,3-dioxolan (FPDO).

10 **Beispiel 1:** gleichzeitiges Abdestillieren des Lösungswassers und Zugabe von Ethylenglykol

In einer 1-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 800 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser)
15 vorgelegt. Bei 60 bis 65°C Innentemperatur und einem Vakuum von 200 mbar wurde das Wasser abdestilliert. Sobald das erste Destillat erhalten wurde, wurde gleichzeitig zum Abdestillieren des Wassers innerhalb von zwei Stunden eine Lösung von 1,2 g Orthophosphorsäure (99%ig) in 248 g Ethylenglykol zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde nach der Zugabe bei 65°C/200 mbar noch eine Stunde nachgerührt. Danach wurde
20 das Vakuum schrittweise auf 25 mbar verbessert, die Innentemperatur auf 85°C erhöht und dabei alles Wasser abdestilliert. Es wurden 530 g einer sehr viskosen, farblosen Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 50,5% FPDO, 36,9% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 9,0% Glutaraldehyd.

25

Beispiel 2: Abdestillieren des Lösungswassers gefolgt von Zugabe des Ethylenglykols

In einer 2-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 1200 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser)
30 vorgelegt und danach bei einer Innentemperatur von 70 bis 80°C und einem Vakuum von 150 mbar das Wasser abdestilliert. Bei einer Innentemperatur von 75 bis 83°C wurde anschließend innerhalb von 90 Minuten eine Lösung von 2 g Orthophosphorsäure (99%ig) in 372 g Ethylenglykol zugetropft und der Reaktionsansatz anschließend 90 Minuten
35 nachgerührt. Danach wurde unter Anlegen von Vakuum, das schrittweise von 100 auf 50 mbar verbessert wurde, das Reaktionswasser bei einer Innentemperatur von 70 bis 88°C

abdestilliert. Es wurden 850 g einer sehr viskosen, farblosen Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 50,7% FPDO, 25,0% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 12,7% Glutaraldehyd, 3,0% Ethylenglykol.

5

Beispiel 3: Abdestillieren von Lösungs- und Reaktionswasser

In einer 1-l-Rührapparatur mit aufgesetzter 10-cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen und Destillationsbrücke wurden 800 g einer Glutaraldehyd-Lösung (50%ig in Wasser), 248 g Ethylenglykol und 1,2 g Orthophosphorsäure (99%ig) vorgelegt. Die Reaktionsmischung wurde bei 60°C 45 Minuten gerührt. Danach wurde bei 180 mbar innerhalb von 3 Stunden Wasser abdestilliert. Anschließend wurde das Vakuum schrittweise auf 30 mbar verbessert und die Innentemperatur auf 90°C erhöht, um alles Wasser abzudestillieren. Es wurden 568 g einer sehr viskosen, leicht trüben Rohlösung erhalten. Zusammensetzung (GC Flächen-%): 56,4% FPDO, 19,5% 1,3-Bis(1,3-dioxolan-2-yl)-propan (Bisacetal), 14,8% Glutaraldehyd, 2,2% Ethylenglykol.

15

Vergleichsbeispiel Tempern

20

Eine nach Beispiel 1 hergestellte Rohlösung mit einem gaschromatographisch, mit internem Standard bestimmtem Gehalt an 50 Gew.-% FPDO wurde bei Normaldruck bei 60°C unter Schutzgas getempert. Der FPDO-Gehalt sank nach 24-stündigem Tempern auf 36 Gew.-% FPDO und nach 72-stündigem Tempern auf 29,4 Gew.-% FPDO.

25

Beispiel 4: Tempern

Verschiedene Proben einer nach Beispiel 1 hergestellten Rohlösung, die kurze Zeit bei 60°C gelagert worden war, und deren gaschromatographisch mit internem Standard bestimmter Gehalt an FPDO 35,3 Gew.-% betrug, wurden unter Variation von Temperatur und Zeit getempert. Für die getemperten Lösungen wurde der Gehalt an Wertprodukt FPDO sowie die kinematischen Viskositäten nach DIN 51562 bestimmt.

30

Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt:

	Temperatur	Zeit [h]	Gew.-% FPDO
4.0		0	35,3
4.1	90°C	1	40,0
4.2		3	41,4
4.3		5	41,7
4.4			
4.5	100°C	1	43,4
4.6		3	43,2
4.7		5	41,7
4.8	110°C	1,5	45,6
4.9		3	46,6
4.10	120°C	1,5	47,5
		3	46,0

5

Die kinematische Viskosität der Rohlösung nach dem Vergleichsbeispiel 4.0, d.h. der ungetemperten Probe, betrug 6040 mm²/s bei 20°C, dagegen betrug die Viskosität der Probe 4.8 (3 Stunden lang bei 110°C getempert) nur noch 17,5 mm²/s bei 20°C. Das Tempern führt somit zu einer signifikanten Reduzierung der Viskosität. Darüber hinaus steigt der Gehalt an Wertprodukt FPDO deutlich an, wie in der letzten Spalte der obenstehenden Tabelle erkennbar.

10

Vergleichsbeispiel Destillation

15

750 g einer nach Beispiel 2 hergestellten Rohlösung mit einem Gehalt von 50 Gew.-% FPDO wurden diskontinuierlich in einer 60 cm-Füllkörperkolonne mit Raschig-Ringen bei einer Sumpftemperatur von 150°C, einem Vakuum von 1,5 mbar und einer Verweilzeit im Sumpf von etwa 10 Stunden, destilliert. Insgesamt konnten destillativ lediglich 230 g FPDO abgetrennt werden, was einer Destillationsausbeute von nur 60% entspricht. Der Sumpf war extrem zähflüssig und entstandener Feststoff hat den unteren Kolonnenbereich zupolymerisiert.

20

Beispiel 5: Simulation der thermischen Belastung des Gemisches in einer Kolonne ohne Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmitteln

Zur Simulation der thermischen Belastung der Rohlösung bei der Destillation in einer Kolonne mit Fallfilm-Umlaufverdampfer wurden 500 g einer nach Beispiel 1 hergestellten und 2 Stunden bei 95°C getemperten Rohlösung kontinuierlich mit einer Zulaufgeschwindigkeit von 500 g/h und einer Verweilzeit von ca. 1 Minute bei einer Temperatur von 150 bis 155°C und einem Vakuum von 2 mbar destilliert. Nach der Hälfte des Zulaufes waren starke schwarze Ablagerungen zu beobachten und der Sumpfablauf polymerisierte zu, so dass der Versuch abgebrochen werden musste.

Beispiel 6: Simulation der thermischen Belastung des Gemisches in einer Kolonne mit Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmitteln

Zur Simulation der thermischen Belastung der Rohlösung bei der Destillation in einer Kolonne mit Fallfilm-Umlaufverdampfer wurden 3700 g einer nach Beispiel 1 hergestellten und 2 Stunden bei 95°C getemperten Rohware, jedoch in Abmischung mit 10 Gew.-% Polyethylenglykol der Molmasse 300, kontinuierlich an einem Dünnschichtverdampfer bei einer Temperatur von 135°C und einem Vakuum von 1 mbar destilliert. Die Zulaufgeschwindigkeit betrug, wie in Beispiel 5, 500 g/h und die Verweilzeit etwa 1 Minute. Der Versuch wurde nach 7 Stunden abgebrochen, ohne dass ein Belag auf der Apparatur zu beobachten gewesen wäre. Es wurden 996 g Destillat und 1670 g Sumpfaustrag erhalten.

Beispiel 7: Destillation ohne Zusatz von hochsiedenden Verdünnungsmitteln

In einer Kolonne (Durchmesser 300 mm, Sulzer Packung, 60 theoretische Trennstufen) wurden in zwei Stufen 10 t einer analog zu Beispiel 1 hergestellten Rohware mit einem Gehalt an FPDO von 40 Gew.-% kontinuierlich destilliert. Zunächst fiel bei der ersten Stufe (20 mbar; Verweilzeit: ca. 4 h) im flüssigen Seitenabzug das Monoacetal, FPDO mit einer Reinheit von ca. 95% an. In einer zweiten Stufe (15 mbar) fiel das Reinprodukt FPDO dann ebenfalls im dampfförmigen Seitenabzug an. Jeweils über Kopf erhielt man nicht umgesetzten Glutaraldehyd und Ethylenglykol; über den Sumpf der ersten Destillationsstufe erhielt man das Bisacetal, das wieder in die Synthese zurückgeführt

wurde. Es wurden 3,8 t FPDO mit einer Reinheit von > 99% erhalten. Die Destillationsausbeute betrug 95%.

Es zeigen im Einzelnen:

5

Figur 1 ein Destillationsschema mit zwei hintereinander angeordneten Destillationskolonnen,

10 Figur 2 ein Destillationsschema mit einer Trennwandkolonne und

Figur 3 ein Destillationsschema mit einer Trennwandkolonne unter Angabe der Regeleinrichtungen.

15 Figur 1 zeigt eine erste Destillationskolonne K1, der das wasserfreie Reaktionsgemisch (Strom A) im mittleren Bereich zugeführt wird. Die Destillationskolonne K1 ist mit einem Sumpfverdampfer sowie einem Kondensator am Kolonnenkopf ausgestattet. Der Kopfstrom wird im Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B1, der überwiegend Glutardialdehyd enthält, abgezogen und im übrigen als Rücklauf erneut
20 auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Verstärkungsteil der Kolonne wird als flüssiger Seitenabzug Roh-FPDO (Strom C1) abgezogen. Der Sumpfstrom D wird in einem Dünnschichtverdampfer V in zwei Ströme aufgeteilt, und zwar einen Kopfstrom, enthaltend das flüchtige Diacetal, das teilweise als Strom E der Synthese recycelt wird sowie einen Sumpfstrom, umfassend Hochsieder, der ausgeschleust wird.

25

Das Roh-FPDO (Strom C1) wird der zweiten Destillationskolonne K2 im mittleren Bereich derselben aufgegeben. Die Kolonne K2 ist ebenfalls mit einem Kondensator am Kolonnenkopf sowie mit einem Sumpfverdampfer ausgestattet. Der Kopfstrom der Kolonne K2 wird im Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B2, der überwiegend aus Glutardialdehyd besteht, abgezogen und im übrigen als Rücklauf
30 erneut auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Abtriebsteil der Kolonne K2 wird ein Rein-FPDO enthaltender Strom (Strom C2) dampfförmig abgezogen und kondensiert. Der Sumpfstrom wird in die Kolonne K1 recycelt.

35 Figur 2 zeigt eine Trennwandkolonne K3 mit in Kolonnenlängsrichtung angeordneter Trennwand TW, die den Kolonneninnenraum in einen Zuführbereich mit Verstärkungsteil

2 und Abtriebsteil 4 sowie in einen Entnahmebereich mit Verstärkungsteil 3 und Abtriebsteil 5 auftrennt, sowie in einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich 1 und einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich 6. Der Trennwandkolonne wird das wasserfreie Reaktionsgemisch als Strom A in den mittleren Bereich des Zuführbereichs zugeführt, der Kopfstrom wird in einem Kondensator am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Strom B, umfassend überwiegend Glutardialdehyd, abgezogen und im übrigen als Rücklaufstrom erneut auf die Kolonne aufgegeben. Aus dem Entnahmebereich der Kolonne wird FPDO (Strom C) abgezogen. Der Sumpfstrom D wird in einem Dünnschichtverdampfer V in einen Kopfstrom, umfassend überwiegend das Diacetal aufgetrennt, der als Strom I in die Synthese recycelt wird sowie in einen Sumpfstrom, der ausgeschleust wird.

Die schematische Darstellung in Figur 3 verdeutlicht die Regeleinrichtungen für die Trennwandkolonne K3. Mit TC sind Temperaturregler bezeichnet, LC ist ein Flüssigkeitsstand-Regler und PDC ist ein Differenzdruck-Messer.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines reinen aliphatischen Dialdehyd-Monoacetals durch
5 Umsetzung des entsprechenden aliphatischen Dialdehyds oder eines Vorläufers des
entsprechenden aliphatischen Dialdehyds mit einem oder mehreren aliphatischen ein-
oder mehrwertigen Alkoholen, wobei man Wasser destillativ abtrennt, unter Erhalt
eines Reaktionsgemisches, das man destillativ auftrennt, dadurch gekennzeichnet,
10 dass man die destillative Auftrennung kontinuierlich durchführt, in einer
Trennwandkolonne, wobei man reines aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als
Seitenabzug der Trennwandkolonne erhält oder in zwei Destillationskolonnen, wobei
man in der ersten Destillationskolonne rohes aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als
Seitenabzug erhält, das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal der zweiten
15 Destillationskolonne zuführt und aus der zweiten Destillationskolonne reines
aliphatisches Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das
Reaktionsgemisch vor der destillativen Auftrennung bei 80 bis 130°C tempert.
- 20 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man
das Reaktionsgemisch mindestens 15 Minuten lang, bevorzugt 30 Minuten bis 4
Stunden lang, besonders bevorzugt 1 Stunde lang, bevorzugt bei 90 bis 110°C
tempert.
- 25 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der
aliphatische Dialdehyd eine Substanz aus der nachfolgenden Aufzählung ist:
Malonaldehyd, Succinaldehyd, Glutaraldehyd oder Adipinaldehyd.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als aliphatischen
30 Dialdehyd Glutaraldehyd, bevorzugt in wässriger Lösung, besonders bevorzugt als
50 gew.-%ige wässrige Lösung einsetzt, oder dessen Vorläufer, 2-Hydroxy-3,4-
dihydro-2H-pyran.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der
35 aliphatische ein- oder mehrwertige Alkohol ein Diol ist, insbesondere Ethylenglykol,
1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol oder 1,4-
Butandiol, besonders bevorzugt Ethylenglykol.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass man Glutaraldehyd mit Ethylenglykol in einem Molverhältnis im Bereich von 1:1,5 bis 1,5:1, bevorzugt von 1:1,2 bis 1,2:1, besonders bevorzugt von 1,0:1,0, umsetzt.
- 5
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung in Gegenwart eines sauren Katalysators durchführt, insbesondere eines Kationenaustauschers, einer Mineralsäure, bevorzugt Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, besonders bevorzugt Orthophosphorsäure oder einer organischen Säure, insbesondere Essigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure, in einer Konzentration von 0,02 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reaktionsmischung.
- 10
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegebenenfalls getemperte Reaktionsgemisch kontinuierlich in zwei Destillationskolonnen auftrennt, wobei man in einer ersten Destillationskolonne das rohe aliphatische Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug und in einer zweiten Destillationskolonne das reine aliphatische Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug abtrennt.
- 15
- 20
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das gegebenenfalls getemperte Reaktionsgemisch in einer Trennwandkolonne auftrennt mit einer vertikal, in Kolonnenlängsrichtung angeordneten Trennwand, die die Kolonne in einen Zuführbereich, einen Entnahmebereich, einen unteren gemeinsamen Kolonnenbereich sowie einen oberen gemeinsamen Kolonnenbereich aufteilt, unter Gewinnung von reinem aliphatischem Dialdehyd-Monoacetal als Seitenabzug aus dem Entnahmebereich.
- 25
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man die destillative Auftrennung des gegebenenfalls getemperten Reaktionsgemisches unter Zugabe eines hochsiedenden Verdünnungsmittels in den unteren Bereich der ersten Destillationskolonne oder in den unteren gemeinsamen Kolonnenbereich der Trennwandkolonne durchführt.
- 30

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das hochsiedende Verdünnungsmittel eine Substanz oder ein Gemisch von Substanzen, ausgewählt aus den nachstehend aufgeführten Gruppen ist: Alkane, Aromate oder Polyether, bevorzugt Polypropylenglykole oder Polyethylenglykole, besonders bevorzugt Polyethylenglykol mit der mittleren Molekularmasse von 300.
- 5

FIG.1

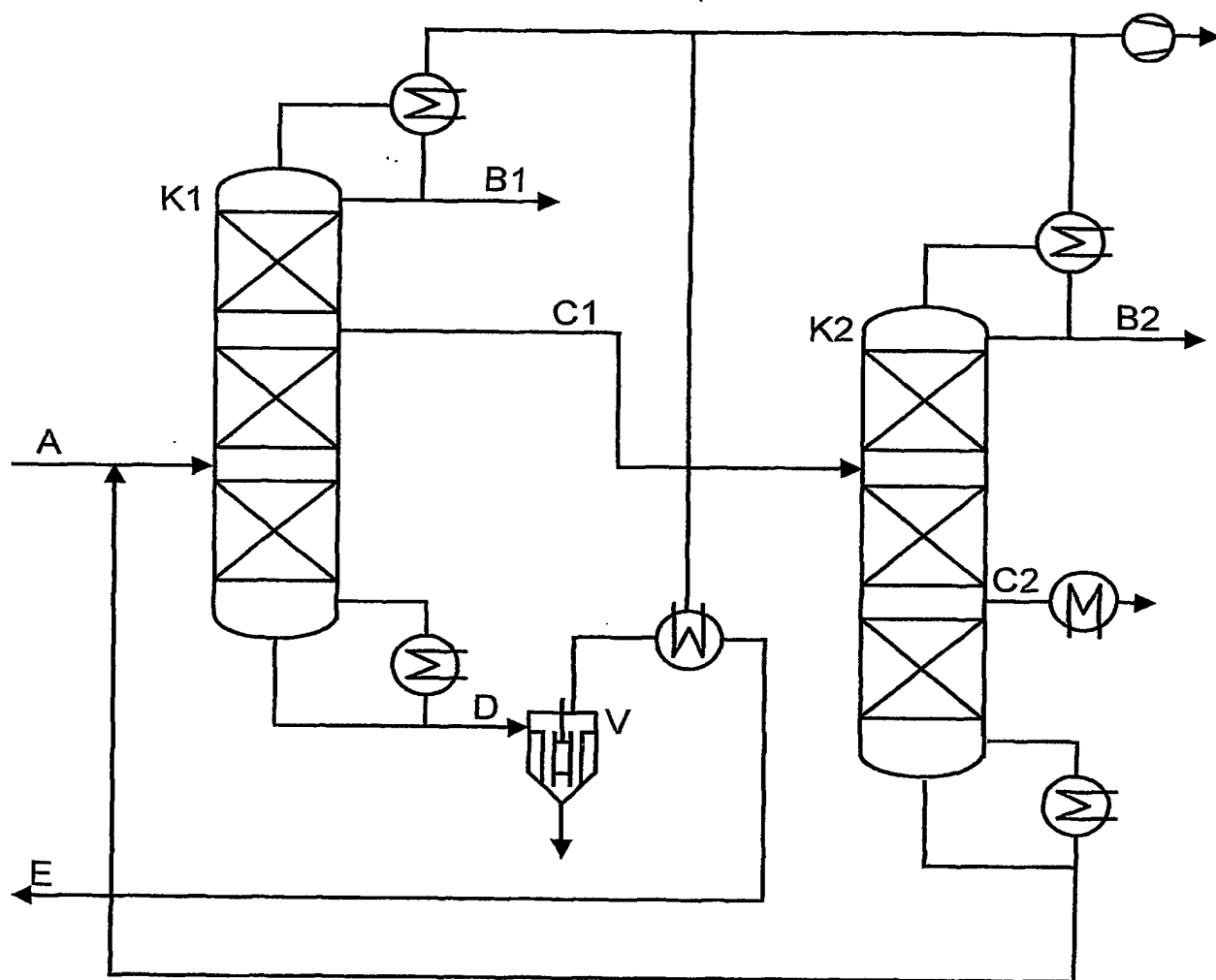


FIG.2

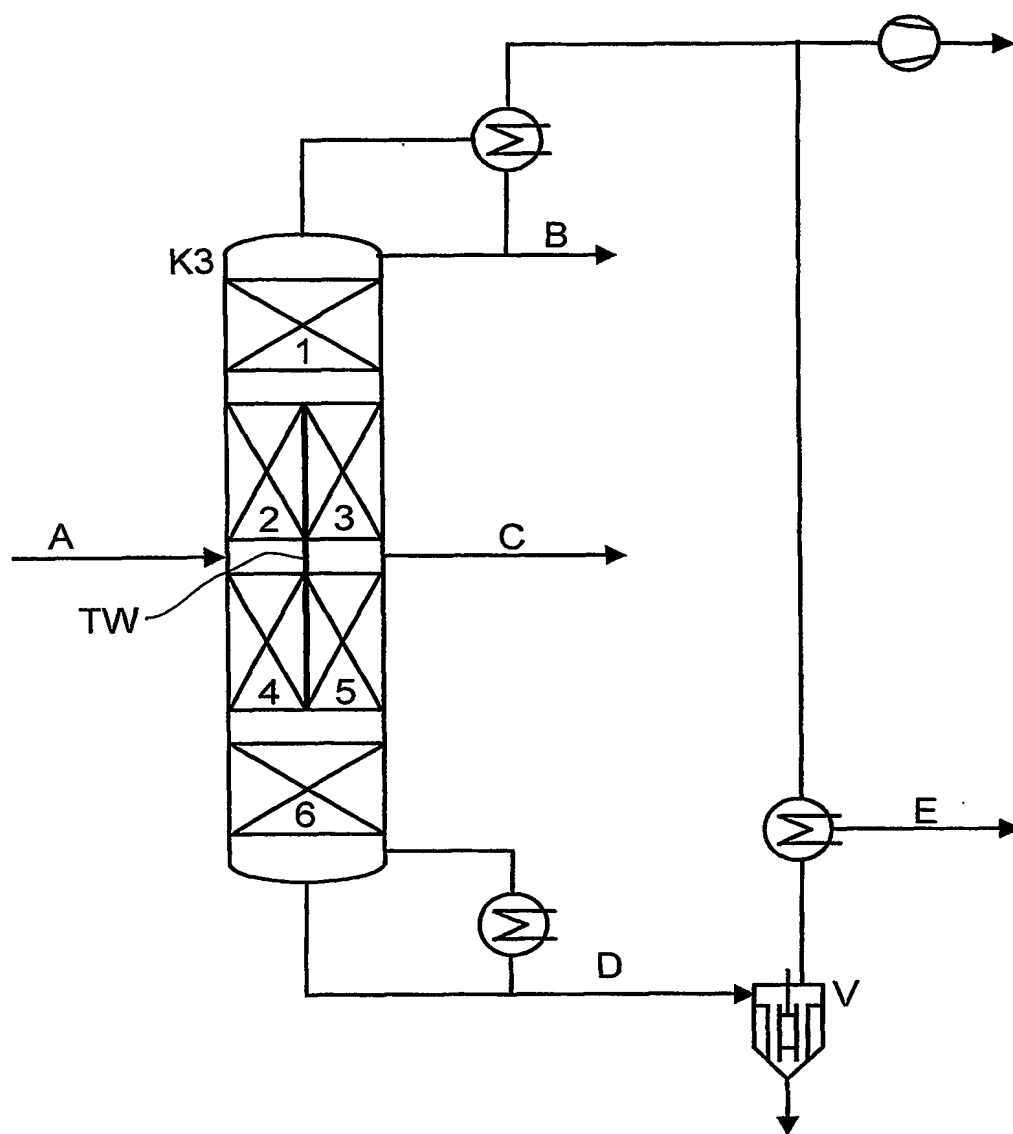
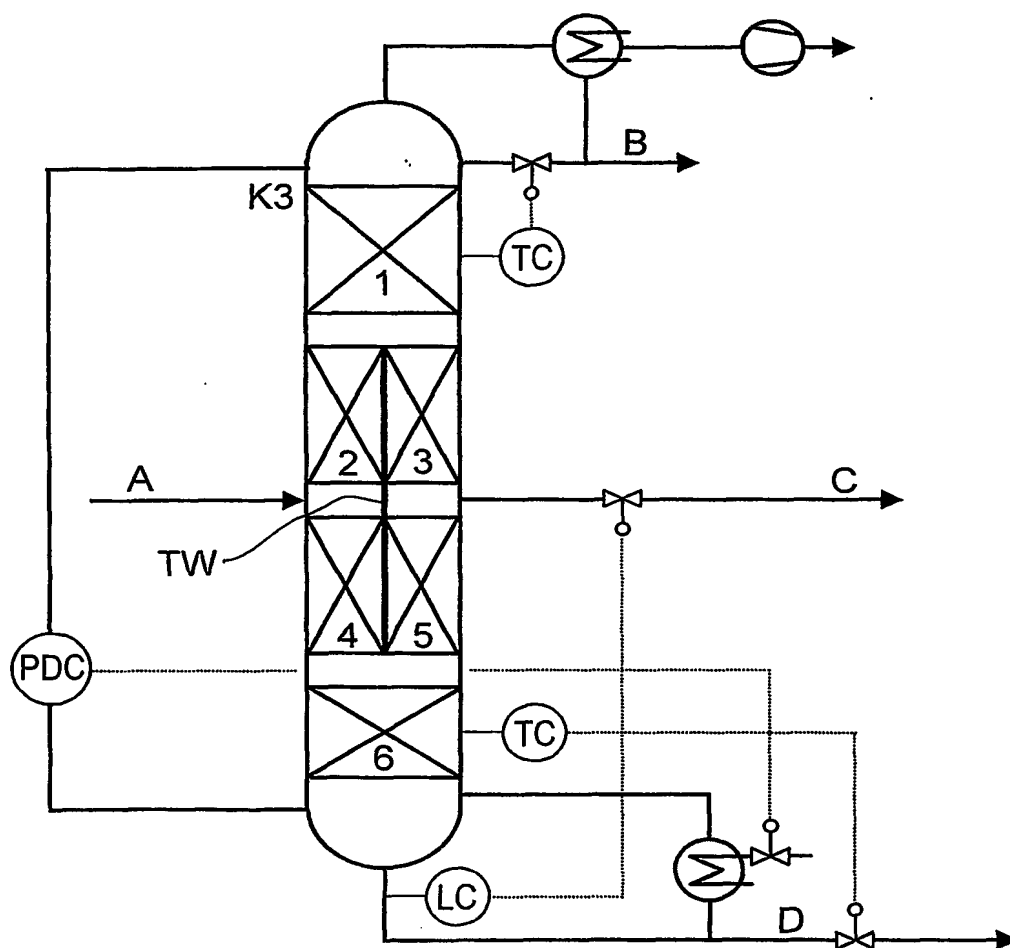


FIG.3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

/EP 03/13370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D317/26 C07C45/82 C07C47/198

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 987 261 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 22 March 2000 (2000-03-22) the whole document & JP 11 228566 A 24 August 1999 (1999-08-24) cited in the application	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2004

Date of mailing of the international search report

03/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Amsterdam, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

EP 03/13370

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0987261	A	22-03-2000	JP 11228566 A	24-08-1999
			JP 2000038384 A	08-02-2000
			EP 0987261 A1	22-03-2000
			US 6166225 A	26-12-2000
			JP 11302274 A	02-11-1999
			WO 9941249 A1	19-08-1999
JP 11228566	A	24-08-1999	EP 0987261 A1	22-03-2000
			WO 9941249 A1	19-08-1999
			US 6166225 A	26-12-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13370

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07D317/26 C07C45/82 C07C47/198

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D B01D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 987 261 A (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 22. März 2000 (2000-03-22) das ganze Dokument & JP 11 228566 A 24. August 1999 (1999-08-24) in der Anmeldung erwähnt -----	1-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

03/03/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Amsterdam, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13370

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0987261	A	22-03-2000	JP	11228566 A	24-08-1999
			JP	2000038384 A	08-02-2000
			EP	0987261 A1	22-03-2000
			US	6166225 A	26-12-2000
			JP	11302274 A	02-11-1999
			WO	9941249 A1	19-08-1999
JP 11228566	A	24-08-1999	EP	0987261 A1	22-03-2000
			WO	9941249 A1	19-08-1999
			US	6166225 A	26-12-2000